

Publ 2-9-67

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L2: Entry 13 of 13

File: DWPI

DERWENT-ACC-NO: 1968-77771P

DERWENT-WEEK: 196800

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Simultaneous modification and crosslinking of

PRIORITY-DATA: 1957US-0701717 (December 10, 1957)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

DE 1234019 B

000

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1234019B

BASIC-ABSTRACT:

Modifying and crosslinking thermoplastic polyamide, polyester, natural rubber, butadiene or 1-olefin polymer resins, by homogeneously mixing them with 0.1-30% by wt. of finely divided polyperfluoro-olefin resin and subjecting the mixture to high-energy ionising rays.

Products have increased high-temp. stability, particularly they have a high tensile strength above their normal melting point, rubber-like elasticity at temps. above the crystal melting point of the polymes, and improved solvent resistance at high temps.

The perfluoro-olefin resins act as accelerators for the crosslinking process.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)



AUSLEGESCHRIFT

1 234 019

Nummer: 1 234 019

Aktenzeichen: P 21863 IV c/39 b

Anmeldetag: 10. Dezember 1958

Auslegungstag: 9. Februar 1967

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Modifizierung und Vernetzung von thermoplastischen, durch Bestrahlung vernetzbaren Polyamiden, Polyester, Naturkautschuk, Butadienpolymeren und Polymeren, die durch Polymerisation von 1-Olefinen mit endständigen Vinylgruppen hergestellt worden sind, durch Bestrahlung mit einer energiereichen ionisierenden Teilchenstrahlung, das sich dadurch kennzeichnet, daß man feinzerteiltes, polymeres Perfluorolefinharz in der Menge von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent mit dem zu bestrahlenden Material homogen vermischt und bestrahlt. Dadurch erhält man Produkte mit einer verbesserten Formbeständigkeit, beträchtlichen Zugfestigkeit, verbesserten Beständigkeit gegen heiße Lösungsmittel und einer weitreichenden Elastizität bei Temperaturen oberhalb der Kristallschmelzpunkte der Polymeren.

Polymere, wie die Polymeren und Mischpolymeren des Äthylens, Naturkautschuk, Butadienpolymere, Polycarbonamide, Polyester und allgemein die Polymeren von 1-Olefinen mit Vinylendgruppen, die durch die Strukturformel $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ dargestellt werden können, in welcher R ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkarylrest ist, unterliegen beim Beschuß mit einer energiereichen, ionisierenden Teilchenstrahlung als Hauptreaktion einer Molekularvereinigung und werden schließlich vernetzt. Die Vernetzung führt zu einer erhöhten Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen, wobei die Polymeren eine bedeutende Zugfestigkeit oberhalb ihrer Normalschmelztemperatur, eine weitreichende, gummiartige Elastizität und eine vergrößerte Lösungsmittelbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen ergeben. Für die Erfindung werden die genannten Kunststoffmassen verwendet.

Es wurde gefunden, daß kleine Mengen fester, polymerer Perfluorolefinharze, z. B. unter anderem Polytetrafluoräthylen, die in feinzerteilter Form in allen Teilen eines vernetzbaren Polymeren dispergiert sind, die außergewöhnliche Eigenschaft aufweisen, die Vernetzungsreaktion zu beschleunigen, wenn man auf die vernetzbaren Polymergemische energiereiche, ionisierende Teilchenstrahlungen einwirken läßt.

Die Polymeren, die der erfindungsgemäßen Behandlung zugänglich sind, gehören der Polymerklasse an, die von den Polycarbonamiden, Polyester, Naturkautschuk, Butadienpolymeren und Kohlenwasserstoffpolymeren gebildet wird, welche man durch Polymerisation von 1-Olefinen mit endständigen Vinylgruppen ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) erhält. Beispiele für solche 1-Olefine sind unter anderem Äthylen, Propylen, Buten-1, Decen-1 und Styrol. Das Kohlenwasserstoffpolymere kann ein Mischpolymere aus zwei oder

Verfahren zur gleichzeitigen Modifizierung und Vernetzung von thermoplastischen, durch Bestrahlung vernetzbaren Polymeren

Anmelder:

E. I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr.-Ing. W. Abitz, Patentanwalt,
München 27, Pienzenauer Str. 28

Als Erfinder benannt:

Roger Arnold Hines,
Warren Froemming Busse,
Wilmington, Del. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 10. Dezember 1957
(701 717)

2

mehr der obengenannten 1-Olefine sein. Die Kohlenwasserstoffpolymeren, wie Polyäthylen und Mischpolymere des Äthylens mit anderen 1-Olefinen, sind besonders erwünscht und besonders für die erfindungsgemäße Behandlung geeignet.

Die polymeren Perfluorolefinharze, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, stellen eine Klasse vollständig fluorierter Polymerer dar, zu der unter anderem Polytetrafluoräthylen, Polyhexafluorpropen und Mischpolymere des Tetrafluoräthylens und Hexafluorpropens gehören. Diese polymeren Perfluorolefine sind am wirksamsten, wenn sie als feinzerteilte Teilchen polymerisiert wurden und verwendet werden, wenn man die Erwärmung auf eine Temperatur oberhalb ihres Kristallschmelzpunktes vermeidet; man erhält auf diese Weise Teilchen mit einem maximalen Bestreben, beim Einmahlen in ein anderes Polymeres extrem dünne Fäden zu bilden. Unter optimalen Bedingungen lassen sich die Perfluorolefine so gut mit dem vernetzbaren Polymeren vermischen, daß ein wesentlicher Teil des Perfluorolefins in Fasern zerteilt wird, deren Durchmesser unter der Sichtbarkeitsgrenze liegt, wenn man einen dünnen Film aus dem das Perfluorolefin enthaltenden vernetzbaren Polymeren bei

100facher Vergrößerung unter einem Mikroskop untersucht. Zusammen mit dem vernetzbaren Polymeren kann jede beliebige, zwischen 0,1 und 30 Gewichtsprozent liegende Menge des festen polymeren Perfluorolefinharzes verwendet werden, 0,25 bis 15 Gewichtsprozent werden jedoch bevorzugt.

Die energiereichen Teilchen durchdringen das vernetzbare Polymere auf eine begrenzte Tiefe, die von der angewandten Energie der Elektronen und von der Dichte des bestrahlten Polymeren abhängt. Wenn eine Durchdringung der gesamten Probe durch die Elektronen sichergestellt werden soll, arbeitet man im allgemeinen vorzugsweise mit Elektronen, deren Energie im Bereich von 500 000 bis 4 000 000 eV liegt, und Polymerproben solcher Dicke, daß auf 1 cm² von den Elektronen beschossene Oberfläche 0,2 bis 2,0 g Material entfallen. Dickere Proben können durch Bestrahlung gegenüberliegender Flächen in folgenden Durchgängen bestrahlt werden. Bei Verwendung energiereicher Elektronenstrahlen ist es manchmal erwünscht, die Dicke der Proben auf etwas geringere Werte zu begrenzen und zwischen die Probe und die energiereiche Strahlungsquelle ein dünnes Metall-, z. B. Eisen- oder Kupferblech einschaltet (das z. B. bei 2-MeV-Elektronen eine Dicke von 0,05 bis 0,25 mm besitzt). Hierdurch wird ein Teil der Elektronen verlangsamt und die Geschwindigkeitsverteilung des Strahls verändert, wobei man in der Nähe der Oberfläche des Polymeren eine gleichmäßigere Strahlungsdosis erhält. Man kann auch Proben mit einer solchen Dicke verwenden, daß die Probe — selbst bei Bestrahlung von gegenüberliegenden Seiten — nicht völlig von Strahlen durchdrungen wird. Man erhält dann einen Gegenstand mit einem nichtmodifizierten, von einer vernetzten Hülle umgebenen Innenteil.

Nach einer zweckmäßigen Methode zur Durchführung der Erfindung wird das Polymere als geformtes Gebilde, wie Film, Folie, Faden, Faser, überzogener Draht, Rohr oder anderer Fertigungsgegenstand, mit konstanter Geschwindigkeit kontinuierlich durch eine energiereiche Teilchenstrahlung geführt. In den meisten Fällen wird der Abstand zwischen dem Fenster der Strahlungsquelle und der der Behandlung unterliegenden Probe auf etwa 20 cm gehalten, dieser Abstand ist jedoch nicht Bedingung. In den folgenden Beispielen, in denen ein Strahl von 2-MeV-Elektronen und 250 Mikroampere in einem Abstand von 20,3 cm vom Röhrenfenster eine Fläche von 2,5 cm Breite und 20,3 cm Länge ausstrahlt, und die Probe auf einem Halter so angeordnet ist, daß ein Punkt zum Passieren des Strahls etwa 1 sec benötigt, beträgt die sich ergebende Bestrahlung etwa 12,5 W/cm²/Durchgang, was hier als »Normdurchgang« bezeichnet wird.

Die Temperatur während der Bestrahlung ist zweckmäßig gleich Raumtemperatur. Die Vernetzungsreaktion wird bei extrem niedrigen Temperaturen, wie der Temperatur flüssiger Luft, deutlich inhibiert. Andererseits erfolgt die Vernetzungsreaktion bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes, bei welchen das vernetzbare Polymere sich näher am Zustand der Fließfähigkeit befindet, etwas rascher. Bei solchen erhöhten Temperaturen ist das Polymere dadurch vor Oxydation zu schützen, daß man in einer inerten Atmosphäre, wie Stickstoff, arbeitet. Es kann also jede beliebige Temperatur Anwendung finden, die unter der Zersetzungstemperatur des Polymeren liegt.

Es stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, um den Vernetzungsbetrag zu bestimmen, der mit einer gegebenen Strahlungsdosis in einem Polymeren erhalten wird. Nach einer Methode, die sich besonders gut zur Ermittlung geringer Vernetzungen eignet, bei welchen nur eine Verstärkung der Verzweigung und Molekulargewichtszunahme, aber nicht die Bildung eines zusammenhängenden dreidimensionalen Netzwerkes aufgetreten ist, wird die Erhöhung der Schmelzviskosität des bestrahlten Polymeren bestimmt. Dies erfolgt durch die Bestimmung der Verringerung des Schmelzindex des Polymeren, der als die Gewichtsmenge Polymeres definiert ist, die unter einer konstanten Belastung von 2160 g, die auf einen Kolben von 0,947 cm Durchmesser wirkt, der sich oberhalb des geschmolzenen Polymeren mit einer konstanten Temperatur von 190°C enthaltenden Zylinders befindet, in 10 Sekunden durch eine Standardaustrittsöffnung mit 2,096 mm Durchmesser und 8,00 mm Länge fließt.

Eine andere Prüfung des Vernetzungsgrades beruht auf der verringerten Löslichkeit vernetzter Polymerer in Lösungsmitteln bei erhöhten Temperaturen. Es ist bekannt, daß der Grad der Quellung eines polymeren Gelsystems, die durch Kontakt mit einer Flüssigkeit verursacht wird, mit zunehmender Zahl der Vernetzungen in dem Gel abnimmt (P. J. Flory, »Principles of Polymer Chemistry«, Cornell U. Press, Ithaca, N. Y., V.St.A., 1953, Kapitel XIII-3, S. 576). Das gequollene Gel ist ungleich den viskosen Lösungen, die man aus nichtvernetzten Polymeren erhält, eine elastische feste Masse mit beträchtlicher Formbeständigkeit. Der relative Vernetzungsgrad von Kohlenwasserstoffpolymeren wird nach dieser Prüfung hier bestimmt, indem man etwa 0,25 g einer Probe, in Film- oder Folienform, in 5 cm³ α -Chlor-naphthalin eintaucht, das 1% eines Antioxydationsmittels enthält. Dieses Gemisch wird dann 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Eine nichtbestrahlte Probe würde bei dieser Temperatur in wenigen Minuten vollständig aufgelöst. Leicht vernetzte Proben ergeben ein in dem Lösungsmittel dispergiertes Gel. Wenn die Vernetzung der Probe zur Bildung eines zusammenhängenden Gels ausreicht, wird das Gel aus der heißen Flüssigkeit entnommen, rasch mit Filtrierpapier abgewischt und dann in eine tarierte Schale gebracht und gewogen.

Der Grad der Quellung (nachfolgend: Quellgrad) wird als das Verhältnis der Gewichtsmenge absorbierter Flüssigkeit zu dem anfänglichen Trockengewicht des Polymeren bestimmt. Typische Quellgrade eines handelsüblichen verzweigten Polyäthylens (mit einer Dichte, nach Wärmebehandlung, zwischen 0,91 und 0,92 g/cm³ bei 20°C und einem Schmelzindex von 2 bei Abwesenheit von Modifizierungsmitteln), das in verschiedener Anzahl von Normdurchgängen unter dem Elektronenstrahl eines Generators nach Van de Graff behandelt wurde, sind zum Vergleich in der Tabelle A angegeben. Die erste Spur eines dispergierten Gels wird mit bei diesem stark verzweigten, eine geringe Dichte aufweisenden Polyäthylen bei etwa zwei Normdurchgängen erhalten; bei vier bis fünf Durchgängen wird eine Gelstruktur erzielt, die unvollständig ist. Das gequollene Gel ist instabil und neigt dazu, bei der Handhabung zu brechen. Nach etwa sechs Durchgängen reicht der erzielte Vernetzungsgrad aus, um feste, zusammenhängende Gele zu ergeben, deren Quellgrad ein Maß

für den Vernetzungsgrad darstellt. Es sei darauf hingewiesen, daß bei Veränderung des Lösungsmittels wie des Polymeren, die der Prüfung unterliegen, auch eine Änderung des Quellgrades auftreten kann, d. h., die Quellung hängt von dem Polymeren, dem Lösungsmittel und dem Vernetzungsgrad des Polymeren ab.

Tabelle A

Strahlungsdosis (energiereiche Elektronen) Zahl der Normdurchgänge	Quellung des Polyäthylens (kein Modifizierungsmittel) Quellgrad
4	19
6	17,5
8	14,5
10	11,3
12	9,4
14	8,3
16	7,6
20	6,7
30	5,3

Diese Werte zeigen, daß zur Erzeugung eines festen zusammenhängenden Gels aus vernetzbaren Polymeren gemäß vorgeschlagenem Verfahren eine große Anzahl von Normdurchgängen erforderlich ist.

Im Gegensatz hierzu wurde nun gefunden, daß die zur Erzeugung eines gegebenen Vernetzungsgrades erforderliche Zahl der Normdurchgänge verringert wird, wenn man der Bestrahlung ein vernetzbares Polymeres der bereits definierten Klasse unterwirft, das eine kleine Menge feinzerteiltes, vorzugsweise fasriges, festes Perfluorolefin in allen seinen Teilen dispergiert enthält. Die Zunahme des Vernetzungsgrades ist z. B. an einer Schmelzindexabnahme oder einer Verringerung des Grades der Quellung des Polymeren, wenn es in ein heißes Lösungsmittel eingetaucht wird, oder an der Dehnung bei höheren Temperaturen zu erkennen. Die folgenden Beispiele erläutern diese Effekte.

Tabelle I

Strahlungsdosis Zahl der Normdurchgänge	Quellgrad		
	Kontrollprobe (kein Zusatz)	Probe mit einem Gehalt an 0,5% Polytetrafluoräthylen	Probe mit einem Gehalt an 5% Polytetrafluoräthylen
4	20,8	16,1	11,8
6	14,6	13,7	10,7
8	12,5	11,0	10,2
10	10,8	9,0	8,8
12	8,6	7,7	7,6

Die Werte der Tabelle I zeigen an Hand der Verringerung der Löslichkeit und des Quellgrades, daß die Gegenwart von sogar nur 0,5 Gewichtsprozent des feinzerteilten Polytetrafluoräthylens zu einer deutlichen Verstärkung der Vernetzung bei einer gegebenen Strahlungsdosis führt. Die Vernetzung wird bei den geringeren Strahlungsdosierungen am stärksten gefördert.

Beispiel 2

Für diese Versuchsreihe wird ein verzweigtes Polyäthylenharz mit einer Dichte (wärmebehandelt) zwi-

Beispiel 1

Für diese Versuchsreihe wird ein verzweigtes Polyäthylenharz verwendet, das eine Dichte (wärmebehandelt) zwischen 0,91 und 0,92 g/cm³ bei 20°C; einen Schmelzpunkt zwischen 110 und 120°C und einen Schmelzindex der bereits definierten Art von etwa 1,8 aufweist. Ein Anteil des Harzes wird innig mit 0,5 Gewichtsprozent eines feinzerteilten Polytetrafluoräthylenharzes, ein zweiter Anteil mit 5,0 Gewichtsprozent des gleichen Polytetrafluoräthylenharzes vermischt. Die Vermischung erfolgt 5 Minuten bei 130°C auf einem Kautschukmahlwerk mit Walzen von 5,1 cm Durchmesser, wobei man eine gleichmäßige Dispergierung der Polytetrafluoräthylenteilchen in dem gesamten Polyäthylenharz erzielt wird. Zur Kontrolle wird ein dritter Anteil dieses Polyäthylenharzes unter den gleichen Bedingungen, aber ohne jeden Zusatz von gepulvertem Polytetrafluoräthylenharz gemahlen.

Das dabei verwendete feinzerteilte Polytetrafluoräthylenharz erhält man bei der Strahlmahlung eines Dispersionspolymeren. Es ist gekennzeichnet durch die Teilchengröße von etwa 3 µ Durchmesser und 30 µ Länge und meist eine Oberfläche (bestimmt durch N₂-Absorption) von 2,5 m²/g und eine Schüttdichte von etwa 200 g/l auf.

Die gemahlenen Proben werden geschnitten und durch Formpressen bei 150°C zu 0,89-mm-Folien verformt. Diese Folien werden dann auf eine Glasfasermatte auf einem Wandertisch aufgelegt und unter den energiereichen Elektronenstrahl eines Elektronengenerators nach Van de Graaff geführt, der mit 2 MeV und 250 Mikroampere betrieben wird. Verschiedene Proben werden mit dem Elektronenstrahl in vier, sechs, acht, zehn und zwölf Normdurchgängen (der oben definierten Art) behandelt.

Nach der Behandlung mit der energiereichen Teilchenstrahlung wird die in den verschiedenen Proben erzielte relative Vernetzung gemessen, indem man nach der oben beschriebenen Prüfung den Quellgrad in α-Chlornaphthalin bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

schen 0,92 und 0,93 g/cm³ bei 20°C, einem Schmelzpunkt zwischen 112 und 115°C und einem Schmelzindex in der Gegend von etwa 2,0 verwendet. Anteile dieses Harzes werden durch Mahlen auf einem 10,2-cm-Mahlwerk bei 155°C 10 Minuten mit 0,25, 1,0 bzw. 5,0 Gewichtsprozent des im Beispiel 1 verwendeten extrem feinen Polytetrafluoräthylenpulvers vermischt. Durch die Mahlbehandlung wird eine gleichmäßige Verteilung des pulverförmigen Polytetrafluoräthylenharzes in dem Polyäthylen erhalten. Die gemahlenen Proben werden durch Formpressen bei 160°C zu 0,76-mm-Folien verarbeitet. Wie im

Beispiel 1 wird in der gleichen Weise eine Kontrollprobe ohne Polytetrafluoräthylenharz hergestellt.

Diese Folien werden in dem Elektronenstrahl eines Elektronengenerators nach Van de Graaff bestrahlt, der wie im Beispiel 1 betrieben wird.

Die bei verschiedenen Strahlungsdosierungen in den verschiedenen Proben erhaltene relative Vernetzung wird gemessen, indem man wie oben den Schmelzindex jeder Probe bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Strahlungsdosierung, Zahl der Durchgänge	Kontrollprobe, kein Zusatz	Schmelzindex Polytetrafluoräthylengehalt der Probe		
		0,25%	1%	5%
0	1,99	1,70	1,01	0,24
0,25	—	1,36	0,87	0,20
1,0	1,03	0,39	0,34	kein Fließen
4,0	0,07	kein Fließen	kein Fließen	kein Fließen

Die Werte der Tabelle II zeigen, daß die Gegenwart selbst geringer Polytetrafluoräthylenharzmengen, wie 0,25 Gewichtsprozent, im Polyäthylen auf Grund der Schmelzindexverringerng, zu einer viel stärkeren Vernetzung desselben bei einer gegebenen Strahlungsdosis als in der Kontrollprobe führt. Es ist ferner bei den Proben mit einem Polytetrafluoräthylengehalt von 1% und mehr zu erkennen, daß durch den Zusatz des feinzerteilten Polytetrafluoräthylens eine zweite Erscheinung hervorgerufen wird: Der Schmelzindex des Polyäthylens wird durch den Zusatz von Polytetrafluoräthylen ohne irgendeine Strahlungsexposition deutlich verringert. Diese Werte zeigen jedoch auch die Förderwirkung von feinzerteiltem Polytetrafluoräthylen in Polyäthylen auf den Betrag der Polyäthylenvernetzung, der mit einer gegebenen Strahlungsdosis erhalten wird.

Beispiel 3

Für diese Versuche wird ein Linearpolyäthylen verwendet, das eine Dichte (wärmebehandelt) zwischen 0,95 und 0,97 g/cm³ bei 20°C, einen Schmelzpunkt oberhalb 127°C und einen Schmelzindex von etwa 5,0 aufweist. Unter »Linearpolyäthylen« ist ein festes Polyäthylen zu verstehen, bei dem sich die Kettenstruktur der Polyäthylenmoleküle dadurch kennzeichnet, daß die Häufigkeit der Verzweigungen oder Seitenketten im Mittel weniger als 1 auf 200 C-Atome der Hauptkette beträgt (vgl. USA.-Patentschrift 2 816 883).

Solche Linearpolyäthylene schmelzen oberhalb 127°C, sind außergewöhnlich starr und weisen eine höhere Kristallinität als die im Beispiel 1 und 2 verwendeten flexiblen, verzweigten Polyäthylene auf.

Ein Anteil dieses Linearpolyäthylens wird mit 5,0 Gewichtsprozent des im Beispiel 2 beschriebenen fasrigen Polytetrafluoräthylenpulvers vermischt. Die Vermischung erfolgt 10 Minuten bei 160°C auf einem 10,2-cm-Mahlwerk, wobei man eine gleichmäßige Verteilung des pulvrigen Polytetrafluoräthylenharzes in dem Linearpolyäthylen erhält. Die gemahlten Proben werden geschnitten und bei 190°C zu 0,76-mm-Folien verformt. Diese Folien werden wie im Beispiel 2 der Einwirkung der Elektronenstrahlung ausgesetzt. Die erhaltenen relativen Vernetzungswerte werden, wie im Beispiel 2, als Schmelzindexverringerng

bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Norm- durchgänge	Schmelzindex	
	Kontrollprobe, kein Zusatz	Linearpolyäthylen mit 5% Poly- tetrafluoräthylen
0	4,87	1,27
0,25	3,45	0,65
1,0	0,65	kein Fließen
4,0	kein Fließen	kein Fließen

Die Werte der Tabelle III zeigen, daß die Förderung der Vernetzung von Linearpolyäthylen durch Polytetrafluoräthylen derjenigen vergleichbar ist, die man mit verzweigtem, niedrighschmelzendem Polyäthylen geringerer Dichte wie im Beispiel 2 erhält.

Beispiel 4

In diesen Versuchen wird ein Linearpolyäthylen wie im Beispiel 3 verwendet. Ein Anteil dieses Linearpolyäthylens wird auf einem 10,2-cm-Mahlwerk bei 160°C mit 1 Gewichtsprozent eines feinen Polytetrafluoräthylenpulvers vermischt, das in Gegenwart eines Dispergiermittels hergestellt ist; dieses Polytetrafluoräthylen ist durch einen Durchmesser seiner losen Agglomerate von etwa 500 Mikron, einen Teilchenenddurchmesser von etwa 0,2 Mikron und eine Schüttdichte von etwa 500 g/l gekennzeichnet. Das gemahlene Produkt, das 1% des feinen Polytetrafluoräthylenpulvers in allen seinen Teilen gleichmäßig verteilt enthält, wird bei 180°C zu 0,76-mm-Folien geformt. Diese Folien werden in einer N₂-Atmosphäre mit energiereichen Elektronen bestrahlt, wobei man, um auf der gesamten Dicke der Probe eine gleichmäßigere Dosierung zu erhalten, einen Elektronenstrahl von nur 200 Mikroampere verwendet und die Probe mit einer 0,102 mm starken Stahlabschirmung schützt. Die relative Vernetzung in diesen stärker bestrahlten Proben wird, wie bereits

beschrieben, durch den Quellgrad in α -Chlornaphthalin bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Strahlungsdosis, Zahl der Durchgänge	Quellgrad	
	Kontrollprobe, kein Zusatz	Linearpolyäthylen mit 1% Poly- tetrafluoräthylen
8	14,7	11,3
16	8,1	6,9
32	4,1	4,4

Die Werte der Tabelle IV zeigen, daß die Wirkung dieser kleinen Menge Polytetrafluoräthylen, den mit einer gegebenen Strahlungsdosis erhaltenen Vernetzungsgrad zu erhöhen, bei niedrigen Strahlungsdosierungen stärker ist.

Beispiel 5

Das im Beispiel 3 beschriebene Linearpolyäthylen wird in verschiedenen Verhältnissen mit einem feinzerteilten, festen Mischpolymeren aus Tetrafluoräthylen und Hexafluorpropylen vermischt, indem man auf einem 5,1-cm-Mahlwerk 10 Minuten bei 160°C mahlt. Dabei werden gleichmäßige Dispersionen von 0,2 bzw. 5 Gewichtsprozent des Fluorkohlenstoffpolymeren in Linearpolyäthylen erhalten. Die gemahlten Proben werden geschnitten und bei 180°C zu 0,76-mm-Folien geformt. Diese Folien werden unter einem energiereichen Elektronenstrahl, der wie im Beispiel 4 betrieben wird, einer Strahlungsdosis von acht Durchgängen unterworfen, wobei man eine 0,20-mm-Eisenabschirmung verwendet. Die in jeder Probe erhaltene relative Vernetzung wird, wie bereits oben beschrieben, durch den Quellgrad in α -Chlornaphthalin bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

5	Fluorkohlenstoffharz-Zusatz zum Linearpolyäthylen Gewichtsprozent	Quellgrad nach Bestrahlung in acht Durchgängen
	0	13,9
	0,2	11,4
	1,0	12,1
10	5,0	10,8

Wie in den vorstehenden Beispielen wird bei einer gegebenen Strahlungsdosis in dem Polyäthylen, welches Perfluorkohlenstoffharz enthält, eine Verstärkung der Vernetzung erhalten; eine derart geringe Menge dieses Tetrafluoräthylen - Hexafluorpropylen - Mischpolymeren wie 0,2 Gewichtsprozent ergibt als Dispersion in Linearpolyäthylen eine deutliche Verringerung des Quellgrades der Probe in α -Chlornaphthalin.

Beispiel 6

Ein verzweigtes Polyäthylen mit einer Dichte von 0,92 und einem Schmelzindex von 0,5 wird auf einem 10,2-cm-Mahlwerk 10 Minuten bei 160°C gemahlen (Kontrollprobe). Eine zweite Probe wird in der gleichen Weise behandelt, wobei jedoch 5% des feinen Polytetrafluoräthylens von Beispiel 4 zugesetzt werden. Einer dritten Probe werden während der Mahlbehandlung 5% eines anderen Polymeren, Polymethylmethacrylat, zugesetzt, einer vierten Probe 10% Polymethylmethacrylat.

Aus allen diesen Proben werden dann bei 160°C 0,76-mm-Folien geformt, die man dann wie im Beispiel 4 unter einer 0,102-mm-Stahlabschirmung der Einwirkung eines 2-MeV-Elektronenstrahls von 200 Mikroampere aussetzt, und zwar wird jede Probe in zwei, vier, acht, zwölf und sechzehn Durchgängen bestrahlt. Bei jedem Durchgang wird die Probe 10 Wattsekunden Strahlung ausgesetzt.

Dann wird die Quellung dieser Proben in α -Chlornaphthalin bei 150°C bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

Zusatz	Quellung nach einer Bestrahlung in				
	zwei Durchgängen	vier Durchgängen	acht Durchgängen	zwölf Durchgängen	sechzehn Durchgängen
Keiner	5,5	15,4	11,8	9,1	8,1
5% Polytetrafluoräthylen	7,0	7,0	5,5	4,6	4,1
5% Polymethylmethacrylat	14,5	14,8	13,1	9,1	7,9
10% Polymethylmethacrylat	14,8	15,5	12,2	9,5	8,1

Diese Ergebnisse zeigen, daß das Polymethylmethacrylat die Quellung in α -Chlornaphthalin nicht verringern und erhöhen kann; dieses Polymethylmethacrylat fördert somit die Vernetzung von Polyäthylen durch Bestrahlung nicht.

Die 5% Polytetrafluoräthylen enthaltende Probe ergibt andererseits eine sehr deutliche Verringerung der Quellung, was eine viel dichter vernetzte Struktur anzeigt, als sie durch Bestrahlung des Polyäthylens allein erhalten wird. Eine Probe, die 5% Polytetrafluoräthylen enthält, aber keiner Bestrahlung unterworfen wird, zersetzt sich mit Ausnahme des kleinen Rückstandes des unlöslichen Polytetrafluoräthylens,

wenn sie in α -Chlornaphthalin eingebracht wird. Dies zeigt, daß das Polytetrafluoräthylen allein nicht ausreicht, um die Quellung zu beschränken. Das Polytetrafluoräthylen scheint die Vernetzung durch Bestrahlung zu fördern. Eine Extrapolation der Werte der Tabelle VI zeigt, daß die Quellung der 5% Polytetrafluoräthylen enthaltenden und in vier Durchgängen bestrahlten Probe derjenigen der Kontrollprobe bei etwa zwanzig Durchgängen vergleichbar ist, was eine etwa fünffache Erhöhung der Wirksamkeit der Vernetzung durch Strahlung bedeutet, die durch die Gegenwart des Polytetrafluoräthylens hervorgerufen wird.

Beispiel 7

Proben eines verzweigten Polyäthylens mit einer Dichte von 0,923 und einem Schmelzindex von 2,0 werden bei den Bedingungen des Beispiels 6 unter Zusatz von 0, 5, 10, 15 und 20 Gewichtsprozent eines feinzerteilten Polytetrafluoräthylens gemahlen. Die Proben werden dann zu Filmen gepreßt und wie im Beispiel 6 in acht bis sechzehn Durchgängen bestrahlt. Die Wirksamkeit der Vernetzung wird dann nach zwei Methoden bestimmt: erstens der Quellung in α -Chlornaphthalin nach der bereits beschriebenen Methode (Ergebnisse s. Tabelle VII) und zweitens durch Bestimmung der Dehnung bei kleiner Belastung, wenn man auf Temperaturen oberhalb des

Kristallschmelzpunktes des Polyäthylens erhitzt (Ergebnisse s. Tabelle VIII).

Tabelle VII

Zusatz von Polytetrafluoräthylen %	Quellung nach einer Bestrahlung in		
	acht Durchgängen	zwölf Durchgängen	sechzehn Durchgängen
Keiner	18,3	13,1	9,6
5	6,9	5,4	4,6
10	6,2	4,8	4,1
15	5,8	4,6	3,8
20	5,1	4,3	3,7

Tabelle VIII

Verhalten von bestrahlten Polytetrafluoräthylen-Polyäthylen-Gemischen bei Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes im Hinblick auf die Zugfestigkeit

Polytetrafluoräthylen %	Bestrahlung Durchgänge	Erreichte Maximaltemperatur T_{max}	% Dehnung bei T_{max} %	Zeit bis zur Erreichung von T_{max}	Bemerkungen
0	0	125	> 250	5 Minuten	kein Bruch
	8	125	> 275	< 5 Minuten	kein Bruch
	16	165	> 195	25 Minuten	kein Bruch
5	0	125	> 250	> 5 Minuten	kein Bruch
	8	140	12	1 Stunde	Bruch
	16	180	6	50 Minuten	Bruch
10	0	120	175	4 Minuten	Bruch
	8	170	19	49 Minuten	Bruch
	16	> 223	6	> 1,7 Stunden	kein Bruch
15	0	120	275	5 Minuten	Bruch
	8	> 247	6	> 3 Stunden	kein Bruch
	16	> 248	< 5	> 2,8 Stunden	kein Bruch
20	0	140	31	30 Minuten	Bruch
	8	> 240	6	> 2,5 Stunden	kein Bruch
	16	> 230	< 5	> 2,5 Stunden	kein Bruch

Die Tabelle VII zeigt, daß die vorteilhaften fördernden Auswirkungen von Polytetrafluoräthylen auf die Vernetzung durch Bestrahlung nicht auf Polytetrafluoräthylenmengen von 5% oder weniger beschränkt sind, sondern auch bei größeren Polytetrafluoräthylenmengen erhalten werden, wenngleich auch die Wirkung je Gewichtsteil Polytetrafluoräthylen bei den höheren Konzentrationen abnimmt. Die in dieser Tabelle angegebenen Quellwerte beziehen sich auf die Gewichtsmenge Polyäthylen in den ursprünglichen Proben. Die Werte würden um bis zu 20% kleiner sein, wenn keine Berichtigung auf das in den ursprünglichen Proben enthaltene Polytetrafluoräthylen erfolgte. Die unbestrahlten Proben lösen sich in dem α -Chlornaphthalin, wobei nur ein Rückstand des dispergierten, unlöslichen Polytetrafluoräthylens zurückbleibt.

Die Tabelle VIII zeigt, daß die Kombination der größeren Polytetrafluoräthylenmengen mit der Bestrahlung zu Produkten geringer Dehnung bei hohen Temperaturen führt, die weder mit dem Polytetrafluoräthylen noch mit der Bestrahlung allein erhalten werden. Die niedrige Dehnung der in acht bis sechzehn Durchgängen behandelten und 5 bis 20% Polytetrafluoräthylen enthaltenden Proben zeigt das

Vorliegen eines zusammenhängenden elastischen Netzwerkes, das bis zu Temperaturen von etwa 140 bis 240°C oder darüber stabil ist, was von der Menge des Polytetrafluoräthylens und der Bestrahlungsdosis abhängt. Die sehr niedrigen Dehnungen der in sechzehn Durchgängen behandelten Proben zeigen, daß das Material im gummiartigen Zustand einen verhältnismäßig hohen Modul aufweist.

Diese geringe Dehnung ist von besonderem Wert, wenn ein Körper bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt des gewöhnlichen Polyäthylens liegen, wesentliche Belastungen aufnehmen muß.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf durch Strahlung vernetzbare Polymere Anwendung finden, die zusätzlich zu Perfluorolefinpolymeren noch andere Zusätze enthalten. Solche Zusätze können z. B. Antioxydationsmittel und Gasruß sein, die zur Erhöhung der Witterungsbeständigkeit und Beständigkeit gegen Oxydation bei hoher Temperatur zugesetzt werden. Gasruß und andere Füllstoffe, wie Siliciumdioxide, Aluminiumoxyde, Glasfasern dienen außerdem dazu, die Starrheit und Formbeständigkeit der vernetzbaren Polymeren zu erhöhen.

Die Erfindung bietet einen besonderen Wert bei der Erhöhung der Hochtemperaturformbeständigkeit

und -zugfestigkeit von Kohlenwasserstoffpolymeren, durch die man eine deutliche Erhöhung der maximalen Einsatztemperatur von geformten Gebilden, wie Fasern, Filmen, Folien, überzogenen Drähten und Rohren erhält, die aus Kohlenwasserstoffpolymeren hergestellt und dann dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurden. Besonders wertvolle geformte Gebilde, die eine beträchtliche Formbeständigkeit und weitreichende Elastizität und Zugfestigkeit oberhalb des Schmelzpunktes des Kohlenwasserstoffpolymeren aufweisen, werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten, wenn sie 0,25 bis 15 Gewichtsprozent eines Perfluorolefinharzes dispergiert enthalten und einer Strahlungs-dosis zwischen 25 und 350 Wattsekunden je Quadrat-zentimeter Oberfläche ausgesetzt werden, was etwa 2 bis 30 Normdurchgängen der oben definierten Art äquivalent ist. Der Zusatz von 2 bis 50 Gewichtsprozent feinzerteiltem Gasruß zusätzlich zu dem Fluorkohlenstoffharz vor der Bestrahlung stellt eine verbesserte Methode zur Erzielung besonders wertvoller zäher, flexibler Produkte dar, deren Eigenschaften denen bestimmter Hartgummierzeugnisse ähneln.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur gleichzeitigen Modifizierung und Vernetzung von thermoplastischen, durch Bestrahlung vernetzbaren Polyamiden, Polyestern,

Naturkautschuk, Butadienpolymeren und Polymeren, die durch Polymerisation von 1-Olefinen mit endständigen Vinylgruppen hergestellt worden sind, durch Bestrahlung mit einer energiereichen ionisierenden Teilchenstrahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man feinzerteiltes, polymeres Perfluorolefinharz in der Menge von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent mit dem zu bestrahlenden Material homogen vermischt und bestrahlt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen von einer Energie zwischen 0,1 bis 10 MeV vorgenommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen von einer Energie zwischen 0,5 und 3 MeV erfolgt und dabei als Perfluorolefinharz Polytetrafluoräthylen in einer Menge von 0,25 bis 15% verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein verzweigtes Polyäthylen mit einer Dichte (wärmebehandelt) von 0,91 bis 0,93 g/cm³ bei 20°C und von einem Schmelzpunkt zwischen 110 und 120°C verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Linearpolyäthylen mit einer Dichte (wärmebehandelt) von 0,95 bis 0,97 g/cm³ bei 20°C und einem Schmelzpunkt oberhalb 127°C verwendet wird.